
11/9/2 (Item 1 from file: 347) DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2007 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
**06226357 POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR HIGHLY STABLE LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE AND ITS USAGE**

Pub. No.: 11-167919 [JP 11167919 A]

Published: June 22, 1999 (19990622)

Inventor: WATANABE MASAKI

TOIDA TSUTOMU

MAEDA MAKOTO

FUJITA TAKAYUKI

MIZUSAWA KOJI

SAKAI MASAHIRO

FUJII YOSHIO

SAKAGUCHI MASAMI

Applicant: NIKKI CHEMCAL CO LTD

Application No.: 09-335544 [JP 97335544]

Filed: December 05, 1997 (19971205)

International Class: H01M-004/58; C01G-053/00; H01M-004/02; H01M-004/04; H01M-010/40

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode material for a lithium ion secondary battery which is high in safety, large charging capacity, easy to handle, and made of composite lithium nickelate.

SOLUTION: This positive electrode material consists of composite lithium nickelate fine particles containing lithium, nickel, a metal element other than lithium and nickel. In this case, at least a part of the surface of the composite lithium nickelate fine particle is covered with lithium carbonate, and the atomic ratio of nickel (Ni) to the metal element (M) other than lithium and nickel (Ni/M) in the composite lithium nickelate fine particles is specified to be in the range of 70/30 to 95/5.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

JAPIO (Dialog® File 347): (c) 2007 JPO & JAPIO. All rights reserved.

© 2007 Dialog, a Thomson business

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-167919

(43)公開日 平成11年(1999)6月22日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 01 M 4/58

H 01 M 4/58

C 01 G 53/00

C 01 G 53/00

A

H 01 M 4/02

H 01 M 4/02

C

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

(21)出願番号

特願平9-335544

(71)出願人 000226220

日揮化学株式会社

東京都千代田区岩本町二丁目1番15号

(72)発明者 渡辺政喜

新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72)発明者 戸井田努

新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72)発明者 前田誠

新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高安定性リチウムイオン二次電池用正極材、製造方法およびその用途

(57)【要約】

【課題】安全性に優れ、かつ充電容量が大きく、取扱が容易な複合ニッケル酸リチウムからなるリチウムイオン二次電池用正極材を提供する。

【解決手段】リチウムと、ニッケルと、リチウムおよびニッケル以外の金属元素とを含む複合ニッケル酸リチウム微粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極材において、複合ニッケル酸リチウム微粒子の表面の少なくとも一部が、リチウムの炭酸塩で被覆され、かつ複合ニッケル酸リチウム微粒子中のニッケル(Ni)と、リチウムおよびニッケル以外の金属元素(M)との原子比(Ni/M)が70/30~95/5の範囲にあることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムと、ニッケルと、リチウムおよびニッケル以外の金属元素とを含む複合ニッケル酸リチウム微粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極材において、

複合ニッケル酸リチウム微粒子の表面の少なくとも一部が、リチウムの炭酸塩で被覆され、かつ、複合ニッケル酸リチウムのニッケル(Ni)と、リチウムおよびニッケル以外の金属元素(M)との原子比(Ni/M)が70/30~95/5の範囲にあることを特徴とする高安定性リチウムイオン二次電池用正極材。

【請求項2】前記リチウムおよびニッケル以外の金属元素が、ニッケルのイオン半径の0.8~1.5倍であることを特徴とする請求項1に記載の高安定性リチウムイオン二次電池用正極材。

【請求項3】リチウム化合物と、ニッケル化合物と、リチウムおよびニッケル以外の金属の化合物とを含む混合物を、酸素含有ガス雰囲気下で600~850°Cで焼成し、次いで400°C以下で二酸化炭素ガスとを接触させることを特徴とする複合ニッケル酸リチウムからなる高安定性リチウムイオン二次電池用正極材の製造方法。

【請求項4】(i)請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用正極材を含む正極と、(ii)リチウム金属、リチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料を負極活物質として含む負極と、(iii)液体または固体の電解質とから構成されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、充電容量が高く、安全性に優れたりチウムイオン二次電池用正極材および該リチウムイオン二次電池用正極材の製造方法に関する。さらに、本発明は、上記正極材を含む正極を用いて形成されたりチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】リチウムイオン二次電池は、ニッカド電池やニッケル・水素電池に比べて、エネルギー密度が高く、小型で軽量であるという特徴を有するため、携帯電話、カメラ一体型VTR、ノート型パソコンなどの携帯用電子機器の電源として搭載され、その需要は急激に伸びている。

【0003】このようなリチウムイオン二次電池では、正極材として、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)が使用されている。コバルト酸リチウムは、層状岩塩構造(α -NaFeO₂構造)を有し、可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な化合物である。

【0004】しかしながら、コバルト酸リチウムは、高価なコバルト化合物を原料とするため、材料コストの面で、安価な正極材の出現が望まれていた。このため、正

極材として、コバルト酸リチウムと同様の層状岩塩構造を有し、かつ資源的に安価なニッケル化合物を原料とするニッケル酸リチウム(LiNiO₂)に期待が高まっている。

【0005】しかし、ニッケル酸リチウムを正極材として含むリチウムイオン二次電池は、過電圧が大きく、放電容量が不充分であるという欠点があった。これは、ニッケル酸リチウムでは、リチウム(Li⁺)サイトに、ニッケル(Ni²⁺)が入るタイプの置換が起こりやすいため、リチウム(Li⁺)サイトにニッケル(Ni²⁺)が存在する化合物となり、このニッケル(Ni²⁺)がリチウムイオンの拡散を阻害して、充放電特性に悪影響を与えるためであると説明されている。

【0006】このため、ニッケル酸リチウムのニッケルの一部を他の金属元素に置換して、電池の充放電特性を高める試みがなされており、本出願人は、特願平8-284380号で、リチウムイオン二次電池用正極材として、ニッケルの一部を他の金属元素に置換した複合ニッケル酸リチウムを提案している。

【0007】ところで、リチウムイオン二次電池は、正極と負極との短絡や誤用によって電流が流れた場合、電池の温度が上昇することがある。このような場合の電池の安全性確保のため、種々の安全対策がなされているが、さらなる安全性向上のためにニッケル酸リチウム自身の安全性を向上させることが望まれている。

【0008】また、ニッケル酸リチウムは、常温で空気中の湿度と反応して、電池性能を低下させることがあるため、保存時に乾燥状態を保つ必要があり、取扱が困難であるという欠点もあった。

【0009】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、安全性に優れ、かつ充電容量が大きく、取扱が容易な複合ニッケル酸リチウムからなる高安定性リチウムイオン二次電池用正極材を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明に係る高安定性リチウムイオン二次電池用正極材は、リチウムと、ニッケルと、リチウムおよびニッケル以外の金属元素とを含む複合ニッケル酸リチウム微粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極材において、複合ニッケル酸リチウム微粒子の表面の少なくとも一部が、リチウムの炭酸塩で被覆され、かつ、複合ニッケル酸リチウムのニッケル(Ni)と、リチウムおよびニッケル以外の金属元素(M)との原子比(Ni/M)が70/30~95/5の範囲にあることを特徴としている。

【0011】前記リチウムおよびニッケル以外の金属元素は、ニッケルのイオン半径の0.8~1.5倍であることが好ましい。本発明に係る高安定性リチウムイオン二次電池用正極材の製造方法は、リチウム化合物と、ニッ

ケル化合物と、リチウムおよびニッケル以外の金属の化合物とを含む混合物を、酸素含有ガス雰囲気下で600～850℃で焼成し、次いで400℃以下で二酸化炭素ガスとを接触させることを特徴としている。

【0012】本発明に係るリチウムイオン二次電池は、(i)前記リチウムイオン二次電池用正極材から構成された正極と、(ii)リチウム金属、リチウム合金またはリチウムイオンを吸収・放出可能な材料を負極活性物質として含む負極と、(iii)液体または固体の電解質とを含むことを特徴としている。

【0013】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る高安定性リチウムイオン二次電池用正極材およびその製造方法について具体的に説明する。

【0014】[高安定性リチウムイオン二次電池用正極材]本発明に係る高安定性リチウムイオン二次電池用正極材は、リチウムと、ニッケルと、リチウムおよびニッケル以外の金属元素（以下、第三金属元素という）とを含む複合ニッケル酸リチウム微粒子からなる。

【0015】第三金属元素としては、イオン半径がNiのイオン半径の0.8～1.5倍、好ましくは0.9～1.3倍の範囲のものが好ましく、具体的には、Mn、Fe、Co、Mg、Alなどが挙げられる。本発明では、これらの第三金属元素の1種または2種以上がニッケル酸リチウムの結晶構造中に均一に固溶している。

【0016】この複合ニッケル酸リチウムのニッケル（Ni）と第三金属元素（M）との原子比（Ni/M）は、70/30～95/5、好ましくは80/20～90/10であることが望ましい。Ni/Mが95/5よりも大きいと、電池のサイクル特性が低下することがあり、またNi/Mが70/30よりも小さいと充電容量が低下することがある。

【0017】また、上記複合ニッケル酸リチウムのリチウム（Li）と、ニッケルおよび第三金属元素（Ni+M）との原子比（Li/（Ni+M））は、0.95～1.3、好ましくは0.97～1.05の範囲にあることが好ましい。原子比が0.95未満では、複合ニッケル酸リチウム中のリチウムが少ないため、電池の放電容量が低下し、かつ微粒子表面のリチウム炭酸塩の被覆量が少なくなる。また原子比が1.3より多くなっても、放電容量を向上させる効果が少なく、後述する炭酸ガスによる被覆効果も少ない。

【0018】本発明では、上記複合ニッケル酸リチウム微粒子の表面の少なくとも一部が、リチウムの炭酸塩で被覆されている。このような複合ニッケル酸リチウム微粒子表面には、リチウムの炭酸塩以外の化合物、たとえば酸化リチウムなどが存在してもよいが、複合ニッケル酸リチウム微粒子の大部分の表面が、リチウムの炭酸塩で被覆されていることが望ましい。

【0019】このような本発明に係る高安定性リチウム

イオン二次電池用正極材は、リチウム化合物と、ニッケル化合物と、第三金属元素の化合物とを所定の割合となるように混合したのち、混合物を酸素含有ガス雰囲気下で600～850℃、好ましくは700～750℃で焼成し、次いで400℃以下、好ましくは200～300℃で二酸化炭素ガスとを接触させることにより得ることができる。

【0020】リチウム化合物としては、炭酸リチウム、過酸化リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウムなどが挙げられる。ニッケル化合物としては、ニッケル金属、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、クエン酸ニッケルなどが挙げられる。このうち、特に水溶性の硫酸ニッケルおよび硝酸ニッケルが望ましい。

【0021】第三金属元素の化合物としては、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物などが挙げられる。特に、水溶性の塩が好ましい。このようなリチウムイオン二次電池用正極材の製造方法として具体的には、以下の方法が挙げられる。

【0022】①まず、水溶性ニッケル化合物と、第三金属元素の水溶性化合物とが溶解した混合水溶液を調製し、この水溶液に炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液を添加し、ニッケル化合物と第三金属元素の化合物との共沈物を沈殿させる。

【0023】②得られた共沈物を濾過・洗浄したのち、300～500℃で焼成して、複合酸化物微粒子を得る。

③得られた複合酸化物微粒子と、水酸化リチウムなどのリチウム化合物とを混合し、酸素含有ガス雰囲気下で600～850℃、好ましくは700～750℃で焼成して、複合ニッケル酸リチウム結晶粒子または結晶粒子の集合物からなる微粒子を調製する。

【0024】④調製した複合ニッケル酸リチウム微粒子を、二酸化炭素を供給しながら、400℃以下、好ましく200～300℃加熱して、複合ニッケル酸リチウム微粒子表面に炭酸リチウム層を形成する。

【0025】このような二酸化炭素ガス雰囲気で加熱することにより複合ニッケル酸リチウム微粒子表面に炭酸リチウム層が形成される理由としては次のようなことが考えられる。

【0026】ニッケル酸リチウムまたは複合ニッケル酸リチウムなどは、通常高温で焼成することにより、これらの結晶が生成・成長し、一定の大きさの結晶粒子が得られるが、このとき過剰のリチウムの少なくとも一部が結晶粒子の表面に移動すると考えられる。この表面に移動したリチウムは、酸化されて酸化リチウムとなり、このため焼成後の複合ニッケル酸リチウムの結晶粒子またはこれらの結晶粒子が集合した微粒子は、その表面が酸化リチウムで被覆された状態になっていると考えられ

る。

【0027】このような表面が酸化リチウムで被覆された状態の複合ニッケル酸リチウム微粒子を、二酸化炭素ガスで処理すると、酸化リチウムの少なくとも一部が炭酸リチウムに変化し、本発明に係る表面が炭酸リチウムで被覆された複合ニッケル酸リチウム微粒子を得ることができると考えられる。

【0028】本発明に係る高安定性リチウマイオン二次電池用正極材は、上記方法の他に、焼成後の複合ニッケル酸リチウム微粒子と炭酸リチウム粉末との混合物を、転動させながら700～750℃に加熱して炭酸リチウムを溶融させて、複合ニッケル酸リチウム微粒子表面を炭酸リチウム粉末で被覆することによっても得ることができる。

【0029】このようなリチウマイオン二次電池用正極材は、表面に炭酸リチウム層が形成されているので、正極材の複合ニッケル酸リチウムと電解液とが炭酸リチウム層を介して接触している。このため、短絡などの場合の正極の発熱が抑制されると考えられる。また複合ニッケル酸リチウム微粒子表面の炭酸リチウム層によって、大気中の水分の吸着を抑制することができる。

【0030】このため、本発明に係る高安定性リチウマイオン二次電池用正極材を用いると、安全性および耐湿性に優れたリチウマイオン二次電池を作成することができる。

【0031】【リチウマイオン二次電池】本発明に係るリチウマイオン二次電池は、(i)前記リチウマイオン二次電池用正極材から構成された正極と、(ii)リチウマイオンを吸蔵・放出可能な材料またはリチウム金属、リチウム合金を負極活物質として含む負極と、(iii)液体または固体の電解質と、(iv)正極と負極とを隔離するためのセパレータとを含むことを特徴としている。

【0032】正極は、前記リチウマイオン二次電池用正極材、導電材および結着材とから構成される。導電材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどの炭素質材料が使用される。また、結着材としては、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂が使用される。

【0033】このような正極は、前記リチウマイオン二次電池用正極材と、導電材および結着材との混合物を圧延して得ることができる。また前記リチウマイオン二次電池用正極材と、導電材および結着材と、必要に応じて溶媒とからなる混合物を、Al、Ni、ステンレスなどの集電材に塗布することによって得ることもできる。

【0034】負極を構成する負極活物質としては、リチウマイオンを吸蔵・放出することが可能なグラファイトなどの炭素系材料、または金属リチウム、リチウム合金のいずれを用いることができる。

【0035】本発明に係るリチウマイオン二次電池では、電解質としては、液体または固体の電解質が使用さ

れる。液体の電解質としては、通常、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液が使用される。

【0036】リチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiOSO₂CF₃、LiAlCl₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)、LiOSO₂C₄F₉などが挙げられる。

【0037】有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどのカーボネート類、γ-ブチロラクトン、蟻酸メチル、酢酸メチルなどのエスチル類などが挙げられる。

【0038】固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド系重合体、ポリオルガノシロキサン鎖またはポリオキシアルキレン鎖を含む重合体、Li₂S-SiS₂、Li₂S-GeS₂、Li₂S-P₂S₅、Li₂S-B₂S₃などが挙げられる。また、ポリエチレンオキサイド系重合体に前記非水溶媒を保持させたゲル状のものを使用することもできる。

【0039】セパレータとしては、ポリオレフィン系樹脂などからなる多孔性膜が使用される。なお本発明に係るリチウマイオン二次電池の形状は特に限定されず、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などのいずれであってもよい。

【0040】

【発明の効果】本発明に係るリチウマイオン二次電池用正極材は、複合ニッケル酸リチウム微粒子の表面の少なくとも一部が炭酸リチウムで被覆されているので、安全性に優れ、かつ放電容量およびサイクル特性に優れたリチウマイオン二次電池を得ることができる。

【0041】また、本発明に係るリチウマイオン二次電池用正極材は、耐湿性に優れているので、大気中の水分を吸着することなく、従来の正極材のように水分の吸着による電池性能の低下がない。したがって、従来のニッケル酸リチウムを用いた正極材を取り扱う場合のような除湿設備は不要である。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0043】

【製造例】硝酸ニッケル494.2gおよび硝酸コバルト89.1gを2リットルの純水に溶解した水溶液を調製した(A液)。また、炭酸ナトリウム318.0gを1.8リットルの純水に溶解した水溶液を調製した(B液)。80℃の熱水1リットルと前記A液およびB液とを注加し、反応させた。得られた沈殿物を濾過、洗浄、および乾燥したのち、空気中400℃で、3時間焼成して、NiとCoとの複合酸化物(Ni:Co=85:15)を得た。

【0044】得られた複合酸化物に、Li/(Ni+Co)

が1.10(原子比)となるように、水酸化リチウム粉末を加えて混合し、ロータリーキルンを用いて酸素気流中で、750℃、10時間焼成して、複合ニッケル酸リチウム微粒子(試料A)を得た。

【0045】次いで、試料Aが入ったロータリーキルンに二酸化炭素を供給しながら、200℃、3時間加熱して、炭酸リチウムで被覆された複合ニッケル酸リチウム微粒子(試料B)を得た。

【0046】

【実施例1】試料B、導電助材(アセチレンブラック)および結着材(ポリテトラフルオロエチレン粉末)を7.5:20:5(重量比)に混合し、混練、圧延して試験用電池正極を作成し、充放電試験、および安全性試験を行った。

【0047】また、試料Bを、室温の大気中に1週間放置したのち、同様にアセチレンブラックおよびポリテトラフルオロエチレン粉末を加えて、混練、圧延して試験用電池正極を作成し、耐湿性試験を行った。

【0048】充放電試験

前記正極と、非水電解液(LiClO₄がエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比が1:1の混合溶媒に1モル/リットル溶解したもの)と、隔膜と、負極(金属リチウム)とを用いて、充放電試験用電池を作成し、定電流かつ0.5mA/cm²の電流密度で、電池を

4.3Vの電位に充電したのち、3.0Vまで放電し、電池の放電効率を測定した。

【0049】安全性試験

前記試験用電池を4.3Vの電位に充電したのち、正極を電池より取り出し、真空脱気した。この正極とエチレンカーボネートとを重量比1:1の割合で混合し、安全性試験用試料を作成した。

【0050】この試料を、示差熱天秤にかけて、空气中で昇温して発热量を測定した。

耐湿性試験

室温の大気中に1週間放置した試料Bを用いた正極を用いて、前記充放電試験用電池を作成し、定電流かつ0.5mA/cm²の電流密度で、電池を4.3Vに充電したのち、3.0Vまで放電したときの電池の放電容量を測定した。

【0051】結果を表1に示す。

【0052】

【比較例1】実施例1において、試料Bの代わりに、炭酸リチウムで微粒子表面が被覆されていない試料Aを用いて、同様に充放電試験、安全性試験および耐湿性試験を行った。

【0053】結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

表1

	充放電試験			安全性試験	耐湿性試験
	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電効率 (%)	相対発热量 (*)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	228	175	77	11	171
比較例1	227	178	78	100	128

(*) 相対発热量は、比較例1を100としたときの発热量

【0055】表1の結果からわかるように、表面が炭酸リチウムで被覆された複合ニッケル酸リチウムを用いた正極材を含む正極は、炭酸リチウムで被覆されていない複合ニッケル酸リチウムを用いた正極材を含む正極と比較して、発热量が低くなっている、電池の安全性が向上

している。また、このような正極材は、1週間大気中に放置した後に正極を形成しても放電容量は変化しておらず、大気中の水分による性能低下が抑えられており、耐湿性が向上している。

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 隆幸

新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72)発明者 水沢 浩二

新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72)発明者 坂井 雅春

新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72)発明者 藤井 芳夫

新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株式会社開発研究所内

(72) 発明者 坂 口 正 巳
新潟県新津市滝谷本町1-26 日揮化学株
式会社開発研究所内